



RWS Group plc, of Europa House, Marsham Way, Gerrards Cross, Buckinghamshire, England, hereby declares that, to the best of its knowledge and belief, the following document, prepared by one of its translators competent in the art and conversant with the English and French languages, is a true and correct translation of the accompanying document in the French language.

Signed this 27th day of October 2003

A handwritten signature in black ink, appearing to be "S. Anthony", written in a cursive style.

S. ANTHONY

Director

For and on behalf of RWS Group plc



**SOLID AQUEOUS GEL COMPRISING A HYDROPHILIC GELLING
AGENT, A CELLULOSE DERIVATIVE AND PIGMENTS AND/OR
PEARLESCENT AGENTS AND ITS USES**

The present invention relates to a solid aqueous gel, characterized in that it comprises i) at least one hydrophilic gelling agent, ii) at least one cellulose derivative and iii) a pulverulent phase comprising at least one pigment and/or one pearlescent agent, the combination of the hydrophilic gelling agent and of the cellulose derivative being present in the gel in an amount of less than or equal to 20% by weight relative to the total weight of the gel.

This gel may be used in stick or compact (waterpact) form and can constitute make-up products for the skin and/or the mucous membranes and/or the keratinous fibres. This gel has the advantage of being stable (absence of syneresis). It allows easy and homogeneous disintegration of the product and provides great freshness upon application.

The present invention relates to a solid aqueous gel, as well as its use in the cosmetics field, in particular as a make-up and/or health care product for the skin and/or the mucous membranes and/or the keratinous fibres.

Products which exist in solid form are known in the cosmetics industry. As products of this type, there may be mentioned, for example, in the make-up field, eyeshadow, foundation or lip sticks; in the field of skin or lip care, pencils for repairing the lips, depigmenting, make-up-removing or moisturizing sticks; in the field of hygiene, deodorant sticks, foam sticks or cakes for shaving or for washing the skin.

It is indeed particularly advantageous to have products in the form of sticks since such products are very convenient to use, they are easy to carry and there is no risk of the product running.

Moreover, make-up products are fairly generally formulated on the basis, on the one hand, of a fatty phase because of considerations of comfort and smoothness and, on the other hand, of a pulverulent phase which provides the desired colour. This pulverulent phase may comprise pigments and/or fillers and/or pearlescent agents. The fatty phase generally comprises waxes and/or oils and/or pasty compounds.

However, formulated sticks based on waxes have certain disadvantages: they have a greasy

character which is not appreciated by users and they lack freshness on application. In addition, it is difficult to introduce hydrophilic active agents therein.

5 Efforts are therefore being increasingly made to produce make-up sticks comprising an aqueous phase in the highest concentration possible. It is of course known to produce nongreasy sticks such as deodorant sticks, but the latter are often formulated with soaps
10 such as stearates of sodium hydroxide or of triethanolamine as gelling agent and they thus have a basic pH which is aggressive for the skin and is poorly compatible with the make-up pigments.

 Moreover, the presence of pigments or of
15 pearlescent agents in aqueous sticks causes problems of disintegration of the product, that is to say of collecting of the product: indeed, these pigments and/or these pearlescent agents, which are essential for make-up products to provide colour, are solid
20 particles which are not solubilized in the final composition. Because of this, they may interfere with the stability of the latter.

 However, it is essential, for a make-up product in particular, that the product is collected in
25 an ideal manner, that is to say allows, in a simple manner, by means of the finger or a sponge or even directly on the skin of the body for example, not only the appropriate quantity of product (not too much so as

not to unnecessarily waste the product but enough to allow a make-up effect) to be collected but also the integrity of the product to be preserved at the time it is collected: the product should not be broken through
5 a phenomenon of shearing but the whole product should be collected with the pigments and/or the pearlescent agents, and/or optionally the fillers, which provide the make-up function. It is only on this condition that the application of the product can be made
10 homogeneously and the make-up obtained will be uniform.

Stable solid aqueous gels comprising pigments are known; but these products are generally impossible to disintegrate; they are often brittle; it is therefore impossible to collect the product on the
15 finger or on a sponge. Such products do not allow a homogeneous film to be deposited on the skin.

Products which can be disintegrated also exist but they are, in this case, too soft and sheared during repeated applications or exhibit phenomena of
20 syneresis over time, that is to say that the liquid portion exuded and the product has two phases: a solid phase which cannot disintegrate and a liquid phase. The product can no longer perform its function, namely acting as make-up, since it is impossible to collect
25 the pigments on the finger or on a sponge.

Aqueous rigid gels are described in the documents WO-A-97/17055 and WO-A-97/17053. However, these gels require the use of a fairly high

concentration of gelling agent and involve a special preparation technique, extrusion. In addition, the sticks described in the document WO-A-97/17055, because of the high concentration of gelling agent, lack
5 freshness and smoothness during application to the skin, and those described in the document WO-A-97/17053 have to be hydrated at the time of use. Furthermore, these gels often become brittle over time and no longer exhibit a good disintegration level.

10 Moreover, the document EP-A-803245 describes aqueous solid compositions containing thermoreversible polysaccharides, a humectant and a powdery phase which may comprise pigments. However, such gels do not have a satisfactory disintegration level.

15 Accordingly, the need remains for a solid aqueous gel which does not have the disadvantages of the prior art.

 The Applicant has discovered, unexpectedly, that by combining a particular hydrophilic thickener,
20 namely a cellulose derivative, with a hydrophilic gelling agent, and doing so in defined proportions, it is possible to produce solid aqueous gels comprising pigments and/or pearlescent agents, these gels being moreover homogeneous and stable, and being capable of
25 disintegrating easily on the finger or on a sponge or directly on the skin of the face or of the body.

 This result is surprising; indeed, the combination of a thickener with a gelling agent usually

contributes towards increasing the hardness of a gel which indeed becomes solid, but also crumbly and brittle and often too hard and does not allow good application and low disintegration. The combination
5 claimed below, with a particular hydrophilic thickener such as a cellulose derivative, makes it possible to obtain a solid composition having ideal properties both in terms of stability and disintegration.

The present invention therefore relates to a
10 solid aqueous gel, characterized in that it comprises i) at least one hydrophilic gelling agent, ii) at least one cellulose derivative and iii) a pulverulent phase comprising at least one pigment and/or one pearlescent agent, the combination of the hydrophilic gelling agent
15 and of the cellulose derivative being present in the gel in an amount of less than or equal to 20% by weight relative to the total weight of the gel.

The gels of the invention exhibit excellent application and disintegration qualities. In
20 particular, by virtue of the combination according to the invention, a disintegration level is obtained, for an equivalent hardness, which is greater than that of known sticks. The product is easy to collect, this can be achieved directly on the body or with the finger or
25 with a sponge, by removing a sufficient quantity of product, which is then easy to apply to the skin in a homogeneous manner without requiring preliminary

wetting. The make-up obtained is uniform and homogeneous.

These gels are stable over time and with regard to temperature. Thus, after having been stored
5 for two months at room temperature or at 45°C, they exhibit no phenomenon of syneresis (exudation) or phase separation; their appearance and their hardness did not vary.

The gels according to the invention do not
10 become exuded, even for low levels of gelling agent, and they do not necessarily require the use of a special preparation technique. They offer upon application a feeling of great freshness while preserving good cosmetic properties, in particular
15 properties of smoothness.

The subject of the present invention is also a make-up product for the skin or the keratinous fibres comprising a gel as defined above.

The subject of the present invention is also
20 a method for applying make-up to the skin and/or the keratinous fibres, consisting in applying to the skin and/or the keratinous fibres a make-up gel and/or product as defined above.

For the purposes of the present invention,
25 the expression solid gel is understood to mean a gel having a hardness which is defined by a maximum load before breaking ranging from 5 to 50 grams, at room temperature (20-25°C), after penetration by a

stainless-steel rotor 2 mm in diameter in the matrix of the composition at a thickness of 1 mm at a speed of 1 mm/s and withdrawal of the said rotor from the matrix of the composition at a speed of 2 mm/s, the maximum
5 load before breaking being measured with a texture analyser of the "TAXT2" type marketed by the company RHEO.

Preferably still, the maximum load before breaking ranges from 7 to 40 g.

10 The gel according to the invention comprises a hydrophilic gelling agent. The expression gelling agent is understood to mean a compound which, in the presence of a solvent, creates intermacromolecular bonds which are strong to a greater or lesser degree,
15 thus inducing a three-dimensional network which immobilizes the said solvent.

This hydrophilic gelling agent may be chosen from polysaccharides, protein derivatives, synthetic or semisynthetic gels of the polyester, in particular
20 sulphonic, type, polyacrylates or polymethacrylates and derivatives thereof.

Among the polysaccharides, there may be mentioned:

- extracts of algae such as agar,
25 carrageenans (iota, kappa, lambda), alginates, in particular of Na or Ca;
- exudates of microorganisms such as xanthan gum and its derivatives such as the product

sold under the trade name "Rhéosan" by the company
Rhodia Chimie, gellan;

- fruit extracts such as pectins;
 - gelling agents of animal origin such as
- 5 bovine or fish protein, in particular gelatin,
derivatives, caseinates;
- polysaccharides possessing a side chain
- and 6 neutral sugars as described in the document
FR-A-2759377;
- 10 - and mixtures thereof.

Among the synthetic or semisynthetic gels,
there may be mentioned the copolyesters described in
application FR-A-2 760 643.

Preferably, the hydrophilic gelling agent is
15 chosen from polysaccharides, preferably still from
gellan, carrageenans and mixtures thereof.

As products which are particularly suitable
for the invention, there may be mentioned the gellan
gum sold under the trade name "Kelcogel F" by the
20 company NUTRASWEET-KELCO or alternatively the ioda-
carrageenan sold under the trade names "Seaspen PF 357"
or "Viscarin SD 389" by the company FMC.

The hydrophilic gelling agent is present in
the gel according to the invention at a concentration
25 which makes it possible to obtain, in combination with
the cellulose derivative, the hardness and the
consistency which are suitable for an ideal
disintegration. The hydrophilic gelling agent is

preferably present in the gel according to the invention at a concentration which may range from 0.1 to 19.9%, preferably still from 0.2 to 10%, by weight relative to the total weight of the gel.

5 The gel according to the invention also comprises a cellulose derivative. This derivative may for example be chosen from:

 - cellulose, carboxymethyl cellulose,
hydroxypropyl cellulose, methyl cellulose,
10 hydroxypropyl methyl cellulose or hydroxyethyl
cellulose as well as celluloses which are modified in
particular by grafting an alkyl group.

 Preferably the cellulose derivative is
carboxymethyl cellulose.

15 As a cellulose derivative which is particularly suitable for the invention, there may be mentioned:

 - sodium carboxymethyl cellulose sold under
the trade name "Blanose 7 LF" by the company Aqualon,
20 - hydroxyethyl cellulose sold under the trade
name "Natrosol 250 HHR" by the company Aqualon,
 - hydroxypropyl cellulose sold under the
trade name "KLUCEL H" by the company Aqualon,
 - cetyl hydroxyethyl cellulose sold under the
25 trade name "Polysurf 67" by the company AQUALON.

 The cellulose derivative is present in the gel according to the invention at a concentration which makes it possible to obtain, in combination with the

hydrophilic gelling agent, the hardness and the consistency which are appropriate for an ideal disintegration. Preferably, the cellulose derivative is present in the gel according to the invention at a concentration which may range from 0.1 to 10% relative to the total weight of the gel.

The combination of the hydrophilic gelling agent and of the cellulose derivative is present in the gel according to the invention at an overall level which makes it possible to obtain the hardness and the consistency which are appropriate for an ideal disintegration, namely a hardness, measured as described above, defined by a load ranging from 5 to 50 g and preferably from 7 to 40 g. Thus, this overall level ranges up to 20% by weight relative to the total weight of the gel.

For example, for a gellan level of 0.5% by weight relative to the total weight of the gel, a carboxymethyl cellulose level of between 0.5 and 1.8%, and even better between 0.5 and 1.3% by weight relative to the total weight of the gel makes it possible to obtain a gel having the hardness and the consistency which are ideal for good disintegration.

The gel according to the invention also comprises a pulverulent phase which comprises at least one pigment and/or one pearlescent agent.

The term pigments should be understood to mean white or coloured, inorganic or organic particles

which are insoluble in the medium and which are intended to colour and/or opacify the composition.

The pigments may be present in an amount of 0-40% by weight relative to the total weight of the gel, preferably in an amount of 0.1 to 30% and preferably still in an amount of 1-20%. They may be white or coloured, inorganic and/or organic, of the usual or of a nanometric size. The expression nanometric size is understood to mean pigments whose mean particle size ranges from 5 to 100 nm.

There may be mentioned, among the inorganic pigments and nanopigments, titanium, zirconium or cerium dioxides, as well as zinc, iron or chromium oxides, nanotitaniums, ferric blue and/or mixtures thereof. Among the organic pigments, there may be mentioned carbon black, and the lacquers commonly used to confer a make-up effect on the lips and on the skin, which are calcium, barium, aluminium or zirconium salts, acid dyes such as halo-acid, azo or anthraquinone dyes and/or mixtures thereof.

The pigments may in particular be coated with silicone compounds such as PDMSs and/or with polymers, in particular polyethylenes, or alternatively with fluorinated compounds. There may thus be mentioned the SA pigments from Maprecos or the PI pigments from Myoshi.

The expression pearlescent agents should be understood to mean iridescent particles which reflect light.

5 The pearlescent agents may be present in the gel in an amount of 0-40% by weight, preferably in an amount of 0.1 to 30% and preferably still in an amount of 1-20% by weight.

10 Among the pearlescent agents which may be envisaged, there may be mentioned natural pearl, mica coated with titanium oxide, iron oxide, natural pigment or bismuth oxychloride as well as coloured mica-titanium.

15 In general, the pulverulent phase comprises enough pigments and/or pearlescent agents to provide the desired make-up effect. Thus, preferably, the aqueous gel according to the invention is not transparent, that is to say that it is not possible to see the characters on a newspaper page through the gel. Preferably still it is not translucent, that is to say
20 that it does not allow the passage of light.

The pulverulent phase preferably comprises from 0.1 to 40%, preferably still from 0.1 to 20% by weight, relative to the total weight of the gel, of pigments and/or pearlescent agents.

25 The pulverulent phase of the gels according to the invention may comprise, in addition, fillers.

The term fillers should be understood to mean colourless or white, inorganic or synthetic, lamellar

or nonlamellar particles intended to give the composition body or stiffness, and/or the make-up smoothness, mattness and uniformity.

The fillers, which may be present in the gel
5 in an amount of 0-60% by weight relative to the total weight of the gel, preferably in an amount of 0.1 to 40%, preferably still 1-20%, may be inorganic or synthetic, lamellar or nonlamellar.

There may be mentioned talc, mica, silica,
10 kaolin, Nylon powder, poly- β -alanine powder and polyethylene powder, Teflon, lauroyllysine, starch, boron nitride, bismuth oxychloride, tetrafluoroethylene polymer powders, polymethyl methacrylate powders, polyurethane powders, polystyrene powders, polyester
15 powders, synthetic hollow microspheres, microsporges, microbeads of silicone resin, zinc and titanium oxides, zirconium or cerium oxides, precipitated calcium carbonate, magnesium carbonate and hydrocarbonate, hydroxyapatite, hollow silica microspheres, glass or
20 ceramic microcapsules, metallic soaps derived from organic carboxylic acids having from 8 to 22 carbon atoms, preferably from 12 to 18 carbon atoms, such as zinc, magnesium or lithium stearate, zinc laurate, magnesium myristate, the compounds $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$,
25 $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ or $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{talc}$, and polymers of polyethylene terephthalate/polymethacrylate in the form of flakes.

It is possible to modify the stiffness of the gels according to the invention by adding thereto one or more salts which will increase this stiffness. These salts may be chosen from mono-, di- or trivalent metal salts, and more particularly alkali and alkaline earth metal salts and in particular sodium, calcium or magnesium salts. The ions which constitute these salts may be chosen, for example, from carbonates, bicarbonates, sulphates, glycerophosphates, borates, chlorides, nitrates, acetates, hydroxides, persulphates as well as the salts of α -hydroxy acids (citrates, tartrates, lactates, malates) or of fruit acids, or alternatively the salts of amino acids (aspartate, arginate, glycocholate, fumarate). The quantity of salt may range from 0.01 to 2% and preferably from 0.1 to 1% of the total weight of the gel.

Preferably, the salt is chosen from calcium, magnesium or strontium nitrate, calcium or magnesium borate, calcium, sodium, magnesium, strontium, neodymium or manganese chloride, magnesium or calcium sulphate, calcium or magnesium acetate, and mixtures thereof. Preferably still, the salt is magnesium chloride.

The gels of the invention contain, in addition, a cosmetically or physiologically acceptable medium, that is to say a medium which is compatible with all keratinous materials such as the skin, nails, hair, eyelashes and eyebrows, mucous membranes and

semimucous membranes, and any other skin area of the body and of the face.

The gels according to the invention may also comprise floral water such as cornflower water and/or
5 mineral water such as VITTEL water, LUCAS water or LA ROCHE POSAY water and/or thermal water.

The gels according to the invention may also comprise water-soluble colorants chosen from the customary colorants in the field considered, such as
10 the disodium salt of ponceau, the disodium salt of alizarin green, quinoline yellow, the trisodium salt of amaranth, the disodium salt of tartrazine, the monosodium salt of rhodamine, the disodium salt of fuchsin, or xanthophyll.

15 Preferably, the gels according to the invention comprise up to 99.8% by weight, preferably from 20 to 99% by weight, relative to the total weight of the gel, of water.

The gels according to the invention may also
20 comprise solvents other than water, such as for example primary alcohols such as ethanol and isopropanol, glycols such as propylene glycol, butylene glycol, dipropylene glycol, diethylene glycol, glycol ethers such as (C₁-C₄)alkyl ethers of mono-, di- or
25 tripropylene glycol, mono-, di- or triethylene glycol, and mixtures thereof.

The gels of the invention may comprise, in addition, any additional hydrophilic compound

customarily used in the cosmetics field, such as antioxidants, preservatives, hydrophilic cosmetic or pharmaceutical active agents, moisturizers, vitamins, self-tanning compounds such as DHA or sunscreens.

5 These additional compounds may be present in the gel in an amount of 0-10% by weight.

 Of course, persons skilled in the art will be careful to choose this or these possible additional compounds, and/or their quantity, in a manner such that
10 the advantageous properties of the gel according to the invention are not, or not substantially, adversely affected by the envisaged addition.

 Preferably, the gels according to the invention are free of liquid fatty substances such as
15 oils. Preferably still, they are free of a fatty phase.

 The gels according to the invention may be prepared according to conventional methods for preparing sticks, these methods being well known to persons skilled in the art.

20 The gels according to the invention may constitute make-up or health care products for the skin, in particular the body, the face and/or the scalp, or the keratinous fibres, in particular the hair, the nails, the eyelashes and/or the eyebrows, or
25 the mucous membranes, in particular the lips. They can thus constitute make-up products for the body, foundations, eyeshadows, blushers, concealers, lipsticks, pencils for the contour of the lips,

mascaras, pencils for the contour of the eyes, dyeing or make-up sticks for locks of hair.

The invention is illustrated in greater detail in the following examples.

5 In the following examples, the quantities are given as a percentage by weight relative to the total weight of the composition.

EXAMPLE 1:

10 The Applicant produced the aqueous gel in the form of the following foundation stick:

- | | |
|---|---------------------------|
| - Gellan gum sold under the trade name | 0.5% |
| "Kelcogel F" from NUTRASWEET-KELCO | |
| - Mg chloride | 0.1% |
| - Sodium carboxymethyl cellulose sold under the | 1.2% |
| trade name "Blanose 7 LF" by the company | |
| Aqualon | |
| - Preservative | qs |
| - Pigments (iron oxides and titanium dioxide) | 7% |
| - Propylene glycol | 7% |
| - Water | qs 100% |

 This gel was prepared in the following manner: the water and the preservative were heated to 90°C, and then the gellan was incorporated with stirring. After waiting for 15 min, the carboxymethyl
15 cellulose was incorporated with stirring, and then the pigmentary paste produced beforehand by mixing the pigments with propylene glycol.

The mixture was subsequently poured into a dish and then cooled. The whole is allowed to stand for 24 h at room temperature.

A stick is obtained which is very fresh upon
5 application, which can be used with a dry or wet sponge, which can be collected well and which can be easily and homogeneously applied to the skin.

The application of make-up to the skin with such a stick gives a natural and transparent result,
10 totally free of greasy effect.

The hardness of this gel, measured as described above, is 14 g.

EXAMPLE 2:

The Applicant produced the following aqueous
15 gel in the form of a stick for tattooing the body:

- | | |
|---|---------|
| - Lambda-carrageenan sold under the trade name | 5% |
| "Satia gum UTC 10" by FKW Biosystems | |
| - Gellan gum sold under the trade name | 0.5% |
| "Kelcogel F" from NUTRASWEET-KELCO | |
| - Sodium carboxymethyl cellulose sold under the | 1.2% |
| trade name "Blanose 7 LF" by the company | |
| Aqualon | |
| - Preservative | qs |
| - Water | qs 100% |
| - Pearlescent agents | 5% |

This stick was prepared in the same manner as in Example 1.

A stick is obtained which can be used directly on the skin, which disintegrates well so as to draw motifs or lines on the body.

The hardness of this stick, measured as
5 described above, is 5.6 g.

The Applicant also produced the gel of Example 2 without carboxymethyl cellulose: such a gel has a hardness of 7.4 g, but it disintegrates with difficulty.

CLAIMS

1. Solid aqueous gel, characterized in that it comprises i) at least one hydrophilic gelling agent, 5 ii) at least one cellulose derivative and iii) a pulverulent phase comprising at least one pigment and/or one pearlescent agent, the combination of the hydrophilic gelling agent and of the cellulose derivative being present in the gel in an amount of 10 less than or equal to 20% by weight relative to the total weight of the gel.

2. Gel according to Claim 1, characterized in that the hydrophilic gelling agent is chosen from polysaccharides, protein derivatives, synthetic or 15 semisynthetic gels of the polyester, in particular sulphonic, type, polyacrylates or polymethacrylates and derivatives thereof.

3. Gel according to Claim 2, characterized in that the hydrophilic gelling agent is a 20 polysaccharide chosen from:

- extracts of algae such as agar, carrageenans, alginates, in particular of Na or Ca;
- exudates of microorganisms such as xanthan gum and its derivatives or gellan gum;
- 25 - fruit extracts such as pectins;
- gelling agents of animal origin such as bovine or fish protein, in particular gelatin, derivatives, caseinates;

- polysaccharides possessing a side chain
and 6 neutral sugars;

- and mixtures thereof.

4. Gel according to Claim 3, characterized
5 in that the hydrophilic gelling agent is chosen from
gellan, carrageenans and mixtures thereof.

5. Gel according to any one of the
preceding claims, characterized in that the hydrophilic
gelling agent is present at a concentration ranging
10 from 0.1 to 19.9%, preferably from 0.2 to 10%, by
weight relative to the total weight of the gel.

6. Gel according to any one of the
preceding claims, characterized in that the cellulose
derivative is chosen from cellulose, carboxymethyl
15 cellulose, hydroxypropyl cellulose, methyl cellulose,
hydroxypropyl methyl cellulose or hydroxyethyl
cellulose as well as celluloses which are modified in
particular by grafting an alkyl group.

7. Gel according to Claim 6, characterized
20 in that the cellulose derivative is carboxymethyl
cellulose.

8. Gel according to any one of the
preceding claims, characterized in that the cellulose
derivative is present at a concentration ranging from
25 0.1 to 10% relative to the total weight of the gel.

9. Gel according to any one of the
preceding claims, characterized in that the pigments
are chosen from titanium, zirconium or cerium dioxides,

zinc, iron or chromium oxides, nanotitaniums, ferric blue, carbon black, calcium, barium, aluminium or zirconium salts, acid dyes such as halo-acid, azo or anthraquinone dyes, pigments coated with silicone
5 compounds such as polydimethylsiloxanes and/or with polymers, in particular polyethylenes, or alternatively with fluorinated compounds, and/or mixtures thereof.

10. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that the pigments
10 are present in an amount ranging up to 40% by weight, preferably from 0.1 to 30% by weight, relative to the total weight of the gel.

11. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that the pearlescent
15 agents are chosen from natural pearl, mica coated with titanium oxide, iron oxide, natural pigment or bismuth oxychloride as well as coloured mica-titanium.

12. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that the pearlescent
20 agents are present in an amount ranging up to 40% by weight, preferably from 0.1 to 30% by weight, relative to the total weight of the gel.

13. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that the pigments
25 and/or pearlescent agents are present in an amount ranging from 0.1 to 40%, preferably still from 0.1 to 20% by weight, relative to the total weight of the gel.

14. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises, in addition, at least one filler.

15. Gel according to the preceding claim,
5 characterized in that the fillers are chosen from talc, mica, silica, kaolin, Nylon powder, poly- β -alanine powder and polyethylene powder, Teflon, lauroyllysine, starch, boron nitride, bismuth oxychloride, tetrafluoroethylene polymer powders, polymethyl
10 methacrylate powders, polyurethane powders, polystyrene powders, polyester powders, synthetic hollow microspheres, microsponges, microbeads of silicone resin, zinc and titanium oxides, zirconium or cerium oxides, precipitated calcium carbonate, magnesium
15 carbonate and hydrocarbonate, hydroxyapatite, hollow silica microspheres, glass or ceramic microcapsules, metallic soaps derived from organic carboxylic acids having from 8 to 22 carbon atoms, preferably from 12 to 18 carbon atoms, such as zinc, magnesium or lithium
20 stearate, zinc laurate, magnesium myristate, the compounds $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$ or $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{talc}$, and polymers of polyethylene terephthalate/ polymethacrylate in the form of flakes.

16. Gel according to Claim 14 or 15,
25 characterized in that the fillers are present in an amount ranging up to 60% by weight, preferably from 0.1 to 40% by weight, relative to the total weight of the gel.

17. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises, in addition, a salt.

18. Gel according to the preceding claim,
5 characterized in that the salt is chosen from calcium, magnesium or strontium nitrate, calcium or magnesium borate, calcium, sodium, magnesium, strontium, neodymium or manganese chloride, magnesium or calcium sulphate, calcium or magnesium acetate, and mixtures
10 thereof.

19. Gel according to the preceding claim, characterized in that the salt is magnesium chloride.

20. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises,
15 in addition, a cosmetically or physiologically acceptable medium.

21. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises, in addition, a water-soluble colorant.

20 22. Gel according to any one of the preceding claims, characterized in that it comprises, in addition, a solvent chosen from ethanol, isopropanol, propylene glycol, butylene glycol, dipropylene glycol, diethylene glycol, glycol ethers,
25 and mixtures thereof.

23. Make-up product for the skin or the keratinous fibres, characterized in that it comprises a gel as defined in any one of Claims 1 to 22.

24. Product according to Claim 23,
characterized in that it constitutes a make-up product
for the body, a foundation, an eyeshadow, a blusher, a
concealer, a lipstick, a pencil for the contour of the
5 lips, a mascara, a pencil for the contour of the eyes,
a dyeing or make-up stick for locks of hair.

25. Method for applying make-up to the skin
and/or the keratinous fibres, consisting in applying to
the skin and/or the keratinous fibres, a gel as defined
10 in any one of Claims 1 to 22 and/or a product as
defined in either of Claims 23 and 24.

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 795 080

②1 N° d'enregistrement national : 99 07768

⑤1 Int Cl⁷ : C 08 J 3/075, C 08 L 5/00, A 61 K 7/02, 7/13 // (C 08 L 5/00, 1:00)

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 18.06.99.

③0 Priorité :

④3 Date de mise à la disposition du public de la demande : 22.12.00 Bulletin 00/51.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : L'OREAL Société anonyme — FR.

⑦2 Inventeur(s) : BARA ISABELLE.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤4 GEL AQUEUX SOLIDE COMPRENANT UN GELIFIANT HYDROPHILE, UN DERIVE DE CELLULOSE ET DES PIGMENTS ET/OU DES NACRES SES UTILISATIONS.

⑤7 La présente invention concerne un gel aqueux solide caractérisé en ce qu'il comprend i) au moins un gélifiant hydrophile, ii) au moins un dérivé de cellulose et iii) une phase pulvérulente comprenant au moins un pigment et/ ou une nacre, l'association du gélifiant hydrophile et du dérivé de cellulose étant présente dans le gel à une teneur inférieure ou égale à 20% en poids, par rapport au poids total du gel.

Ce gel peut être utilisé sous forme de stick ou de compact (waterpact) et peut constituer des produits de maquillage de la peau et/ ou des muqueuses et/ ou des fibres kératiniques. Ce gel présente l'avantage d'être stable (absence de synérèse). Il permet un délitage facile et homogène du produit et apporte une grande fraîcheur à l'application.

FR 2 795 080 - A1



La présente invention concerne un gel aqueux solide, ainsi que son utilisation dans le domaine cosmétique, notamment pour le maquillage et/ou le soin de la peau et/ou des muqueuses et/ou des fibres kératiniques.

5

On connaît dans l'industrie cosmétique des produits se présentant sous forme solide. Comme produits de ce type, on peut citer par exemple dans le domaine du maquillage, les bâtons ou "sticks" de rouge à lèvres, de fond de teint ou d'ombre à paupières ; dans le domaine du soin de la peau ou des lèvres, les
10 crayons réparateurs des lèvres, les bâtons ou "sticks" dépigmentants, démaquillants ou hydratants ; dans le domaine de l'hygiène, les sticks déodorants, les sticks ou les pains moussants pour le rasage ou pour le lavage de la peau.

15 Il est en effet particulièrement intéressant de disposer de produits sous forme de sticks dans la mesure où de tels produits sont très pratiques à utiliser, ils sont facilement transportables, le produit ne risque pas de couler.

20 Par ailleurs, les produits de maquillage sont assez généralement formulés sur la base d'une part d'une phase grasse pour des raisons de confort et de douceur et d'autre part d'une phase pulvérulente qui apporte la couleur souhaitée. Cette phase pulvérulente peut comprendre des pigments et/ou des charges et/ou des nacres. La phase grasse comprend généralement des cires et/ou des huiles et/ou des composés pâteux.

25

Or, les sticks formulés à base de cires présentent certains inconvénients : ils ont un caractère gras qui n'est pas apprécié par les utilisateurs et ils manquent de fraîcheur à l'application. En outre, il est difficile d'y introduire des actifs
hydrophiles.

30

On cherche donc de plus en plus à faire des sticks de maquillage comprenant une phase aqueuse dans la plus grande concentration possible. Il est bien sûr connu de faire des sticks non gras tels que les sticks déodorants mais ces derniers sont souvent formulés avec des savons tels que des stéarates de soude
35 ou de triéthanolamine comme agent gélifiant et ils présentent ainsi un pH basique agressif pour la peau et de mauvaise compatibilité avec les pigments de maquillage.

40 Par ailleurs, la présence de pigments ou de nacres au sein de sticks aqueux entraîne des problèmes de délitage du produit, c'est-à-dire de prise du produit : en effet, ces pigments et/ou ces nacres, indispensables aux produits de maquillage pour apporter la couleur, sont des particules solides non solubilisées dans la composition finale. De ce fait elles sont susceptibles d'interférer sur la stabilité de cette dernière.

45

Or il est primordial, pour un produit de maquillage en particulier, que le prélèvement du produit se fasse de façon idéale, c'est-à-dire permette, de façon simple, à l'aide du doigt ou d'une éponge ou même directement sur la peau du corps par exemple, de prendre non seulement la quantité de produit adéquate
50 (pas trop pour ne pas perdre de produit inutilement mais suffisamment pour

assurer un effet maquillage) mais également de conserver l'intégrité du produit au moment de son prélèvement : il ne faut pas casser le produit par un phénomène de cisaillement mais bien prélever l'ensemble du produit avec les pigments et/ou les nacres, et/ou éventuellement les charges, qui assurent la fonction du maquillage. Ce n'est qu'à cette condition que l'application du produit pourra se faire de façon homogène et que le maquillage obtenu sera uniforme.

Il est connu des gels aqueux solides stables comprenant des pigments : mais ces produits sont généralement impossibles à déliter; ils sont souvent cassants, il est donc impossible de prendre du produit sur le doigt ou sur une éponge. De tels produits ne permettent pas le dépôt d'un film homogène sur la peau.

Des produits délitables existent également mais ils sont alors trop mous et finissent par se cisailer lors d'applications répétées ou encore présentent des phénomènes de synérèse au cours du temps, c'est-à-dire que la partie liquide finit par s'exsuder et le produit présente deux phases : une phase solide indélitale et une phase liquide. Le produit ne peut plus assurer sa fonction, à savoir, maquiller, puisqu'il est impossible de prendre les pigments sur le doigt ou sur une éponge.

Des gels rigides aqueux sont décrits dans les documents WO-A-97/17055 et WO-A-97/17053. Toutefois, ces gels nécessitent l'emploi d'une concentration assez élevée de gélifiant ou font appel à une technique de préparation particulière, l'extrusion. En outre, les sticks décrits dans le document WO-A-97/17055, du fait de la concentration élevée en gélifiant, manquent de fraîcheur et de douceur lors de l'application sur la peau, et ceux décrits dans le document WO-A-97/17053 doivent être hydratés au moment de l'emploi. De plus, ces gels deviennent souvent cassants avec le temps et ne présentent plus un bon niveau de délitage.

Par ailleurs, le document EP-A-803245 décrit des compositions solides aqueuses contenant des polysaccharides thermoréversibles, un humectant et une phase poudreuse pouvant comprendre des pigments. Toutefois, de tels gels ne présente pas un niveau de délitage satisfaisant.

Aussi, il subsiste le besoin d'un gel aqueux solide, ne présentant pas les inconvénients de l'art antérieur.

La demanderesse a découvert de façon inattendue qu'en associant à un gélifiant hydrophile un épaississant hydrophile particulier, à savoir un dérivé de cellulose, et ce dans des proportions déterminées, il était possible de réaliser des gels aqueux solides comprenant des pigments et/ou des nacres, ces gels étant par ailleurs homogènes et stables, et pouvant se déliter facilement au doigt ou à l'éponge ou encore directement sur la peau du visage ou du corps.

Ce résultat est surprenant : en effet, l'association d'un épaississant à un gélifiant contribue habituellement à augmenter la dureté d'un gel qui devient certes solide, mais friable et cassant et souvent trop dur et ne permettant pas une bonne application et de délitage faible. L'association revendiquée ci-après, avec un épaississant hydrophile particulier tel qu'un dérivé de cellulose permet d'obtenir

une composition solide présentant des propriétés idéales à la fois de stabilité et de délitage.

5 La présente invention porte donc sur un gel aqueux solide caractérisé en ce qu'il comprend i) au moins un gélifiant hydrophile, ii) au moins un dérivé de cellulose et iii) une phase pulvérulente comprenant au moins un pigment et/ou une nacre, l'association du gélifiant hydrophile et du dérivé de cellulose étant présente dans le gel à une teneur inférieure ou égale à 20% en poids, par rapport au poids total du gel.

10 Les gels de l'invention présentent des qualités d'application et de délitage excellentes. En particulier, grâce à l'association selon l'invention, on obtient, à dureté équivalente, un niveau de délitage supérieur à celui des sticks connus. La prise du produit est facile, elle peut s'effectuer directement sur le corps ou avec le
15 doigt ou encore à l'éponge, en prélevant une quantité suffisante de produit, facile à appliquer ensuite sur la peau de façon homogène, sans nécessiter de mouillage préalable. Le maquillage obtenu est uniforme et homogène.

20 Ces gels sont stables dans le temps et à la température. Ainsi, après avoir été conservés deux mois à température ambiante ou à 45°C, ils ne présentent aucun phénomène de synérèse (exsudation) ou encore de déphasage : leur aspect et leur dureté n'ont pas varié.

25 Les gels selon l'invention n'exsudent pas, même à de faibles taux de gélifiant, et ils ne nécessitent pas obligatoirement l'intervention d'une technique de préparation particulière. Ils procurent à l'application une sensation de grande fraîcheur tout en conservant de bonnes propriétés cosmétiques, en particulier de douceur.

30 La présente invention a également pour objet un produit de maquillage de la peau ou des fibres kératiniques comprenant un gel tel que défini ci-dessus.

35 La présente invention a encore pour objet un procédé de maquillage de la peau et/ou des fibres kératiniques, consistant à appliquer sur la peau et/ou les fibres kératiniques, un gel et/ou un produit de maquillage tels que définis ci-dessus.

40 Au sens de la présente invention, on entend par gel solide, un gel présentant une dureté définie par une force maximum avant rupture allant de 5 à 50 grammes, à température ambiante (20-25°C), après pénétration par un mobile en inox de 2 mm de diamètre dans la matrice de la composition à une épaisseur de 1 mm à une vitesse de 1 mm/s et retrait dudit mobile de la matrice de la composition à une vitesse de 2 mm/s, la force maximum avant rupture étant mesurée avec un analyseur de texture du type "TXT2" commercialisé par la Société RHEO.

45 De préférence encore, la force maximum avant rupture va de 7 à 40 g.

50 Le gel selon l'invention comprend un gélifiant hydrophile. Par gélifiant, on entend un composé qui, en présence d'un solvant, crée des liaisons intermacromoléculaires plus ou moins fortes induisant ainsi un réseau tridimensionnel qui fige ledit solvant.

Ce gélifiant hydrophile peut être choisi parmi les polysaccharides, les dérivés de protéines, les gels de synthèse ou d'hémisynthèse de type polyester, en particulier sulfonique, les polyacrylates ou polyméthacrylates et leurs dérivés.

5

Parmi les polysaccharides, on peut citer :

- les extraits d'algue tels que l'agar-agar, les carraghénanes (iota, kappa, lambda), les alginates, en particulier de Na ou Ca ;
- 10 - les exsudats de micro-organismes tels que la gomme de xanthane et ses dérivés comme le produit vendu sous la dénomination commerciale "Rhéosan" par la Société Rhodia Chimie, le gellane,
- les extraits de fruits tels que les pectines ;
- les agents gélifiants d'origine animale comme les dérivés de protéine, en
- 15 particulier la gélatine, de boeuf ou de poisson, les caséinates ;
- les polysaccharides possédant une chaîne latérale et 6 sucres neutres tels que décrits dans le document FR-A-2759377,
- et leurs mélanges.

- 20 Parmi les gels de synthèse ou d'hémisynthèse, on peut citer les copolyesters décrits dans la demande FR-A-2 760 643.

De préférence, le gélifiant hydrophile est choisi parmi les polysaccharides, et de préférence encore parmi le gellane, les carraghénanes et leurs mélanges.

25

Comme produits convenant particulièrement bien à l'invention, on peut citer la gomme de gellane vendue sous la dénomination commerciale « Kelcogel F » par la société NUTRASWEET-KELCO ou encore le iota carraghenane vendu sous les dénominations commerciales « Seaspren PF 357 » ou « Viscarin SD 389 » par

30

Le gélifiant hydrophile est présent dans le gel selon l'invention à une concentration permettant d'obtenir, en association avec le dérivé de cellulose, la dureté et la consistance convenables pour un délitage idéal. Le gélifiant

35 hydrophile est de préférence présent dans le gel selon l'invention à une concentration pouvant aller de 0,1 à 19,9%, de préférence encore de 0,2 à 10%, en poids, par rapport au poids total du gel.

- 40 Le gel selon l'invention comprend également un dérivé de cellulose. Ce dérivé peut par exemple être choisi parmi :

- la cellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropyl-cellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose ou l'hydroxyéthyl-cellulose ainsi que les celluloses modifiées notamment par greffage de groupement alkyle.

45

De préférence, le dérivé de cellulose est la carboxyméthylcellulose.

Comme dérivé de cellulose convenant particulièrement à l'invention, on peut citer :

50

- la carboxymethyl cellulose de sodium vendue sous la dénomination commerciale « Blanose 7 LF » par la société Aqualon,

5 - l'hydroxy ethyl cellulose vendue sous la dénomination commerciale « Natrosol 250 HHR » par la société Aqualon

- l'hydroxy-propyl cellulose vendue sous la dénomination commerciale « KLUCEL H » par la société Aqualon

10 - la cetyl hydroxyethylcellulose vendue sous la dénomination commerciale « Polysurf 67 » par la société AQUALON

15 Le dérivé de cellulose est présent dans le gel selon l'invention à une concentration permettant d'obtenir, en association avec le gélifiant hydrophile, la dureté et la consistance convenables pour un délitage idéal. De préférence le dérivé de cellulose est présent dans le gel selon l'invention à une concentration pouvant aller de 0,1 à 10%, par rapport au poids total du gel.

20 L'association du gélifiant hydrophile et du dérivé de cellulose est présente dans le gel selon l'invention à un taux global permettant d'obtenir la dureté et la consistance convenables pour un délitage idéal, à savoir une dureté, mesurée comme décrit ci-dessus, définie par une force allant de 5 à 50 g et de préférence de 7 à 40 g. Ainsi, ce taux global va jusqu'à 20%, en poids, par rapport au poids total du gel.

25 Par exemple, pour un taux de gellane de 0,5% en poids, par rapport au poids total du gel, un taux de carboxyméthylcellulose compris entre 0,5 et 1,8%, et mieux entre 0,5 et 1,3% en poids, par rapport au poids total du gel, permet d'obtenir un gel présentant la dureté et la consistance idéales pour un bon délitage.

30 Le gel selon l'invention comprend également une phase pulvérulente qui comprend au moins un pigment et/ou une nacre.

35 Par pigments, il faut comprendre des particules blanches ou colorées, minérales ou organiques, insolubles dans le milieu, destinées à colorer et/ou opacifier la composition.

40 Les pigments peuvent être présents à raison de 0-40 % en poids, par rapport au poids total du gel, de préférence à raison de 0,1 à 30% et de préférence encore à raison de 1-20 %. Ils peuvent être blancs ou colorés, minéraux et/ou organiques, de taille usuelle ou nanométrique. Par taille nanométrique, on entend des pigments dont la taille moyenne des particules va de 5 à 100 nm.

45 On peut citer, parmi les pigments et les nanopigments minéraux, les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, ainsi que les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes, le bleu ferrique et/ou leurs mélanges. Parmi les pigments organiques, on peut citer le noir de carbone, et les laques couramment employées pour conférer aux lèvres et à la peau un effet de maquillage, qui sont
50 des sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium, de colorants

acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques et/ou leurs mélanges.

- 5 Les pigments peuvent notamment être enrobés par des composés siliconés tels que des PDMS et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes, ou encore par des composés fluorés. On peut ainsi citer les pigments SA de Maprecos ou les pigments PI de Myoshi.

Par nacres, il faut comprendre des particules irisées qui réfléchissent la lumière.

- 10 Les nacres peuvent être présentes dans le gel à raison de 0-40% en poids, de préférence à raison de 0,1 à 30% et de préférence encore à raison de 1-20% en poids.

- 15 Parmi les nacres envisageables, on peut citer la nacre naturelle; le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.

- 20 De manière générale, la phase pulvérulente comprend suffisamment de pigments et/ou nacres pour assurer l'effet maquillage souhaité. Ainsi, de préférence, le gel aqueux selon l'invention n'est pas transparent, c'est-à-dire qu'on ne peut pas voir les caractères d'une page de journal à travers le gel. De préférence encore il n'est pas translucide, c'est-à-dire qu'il ne permet pas le passage de la lumière.

- 25 La phase pulvérulente comprend de préférence de 0,1 à 40%, de préférence encore de 0,1 à 20% en poids, par rapport au poids total du gel, de pigments et/ou nacres.

- 30 La phase pulvérulente des gels selon l'invention peut comprendre en outre des charges.

- 35 Par charges, il faut comprendre des particules incolores ou blanches, minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires, destinées à donner du corps ou de la rigidité à la composition, et/ou de la douceur, de la matité et de l'uniformité au maquillage.

- 40 Les charges, qui peuvent être présentes dans le gel à raison de 0-60 % en poids, par rapport au poids total du gel, de préférence à raison de 0,1 à 40%, de préférence encore 1-20%, peuvent être minérales ou de synthèse, lamellaires ou non lamellaires.

- 45 On peut citer le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon, de poly- β -alanine et de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, l'oxychlorure de bismuth, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les poudres de polyméthylméthacrylate, les poudres de polyuréthane, les poudres de polystyrène, les poudres de polyester, les microsphères creuses synthétiques, les microéponges, les microbilles de résine de silicone, les oxydes de zinc et de titane, les oxydes de zirconium ou de cérium, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères
50 de silice creuses, les microcapsules de verre ou de céramique, les savons

métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, comme le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, les composés $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$, $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, ou encore $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Talc}$, les polymères de polyéthylène terephthalate/polyméthacrylate en forme de paillettes.

Il est possible de modifier la rigidité des gels selon l'invention en y ajoutant un ou plusieurs sels qui vont augmenter cette rigidité. Ces sels peuvent être choisis parmi les sels des métaux mono-, di- ou trivalents, et plus particulièrement les sels de métal alcalin et alcalino-terreux et en particulier les sels de sodium, de calcium ou de magnésium. Les ions constituant ces sels peuvent être choisis par exemple parmi les carbonates, les bicarbonates, les sulfates, les glycérophosphates, les borates, les chlorures, les nitrates, les acétates, les hydroxydes, les persulfates ainsi que les sels d' α -hydroxyacides (citrate, tartrate, lactate, malate) ou d'acides de fruits, ou encore les sels d'acides aminés (aspartate, arginate, glycocholate, fumarate). La quantité de sel peut aller de 0,01 à 2 % et de préférence de 0,1 à 1 % du poids total du gel.

De préférence, le sel est choisi parmi le nitrate de calcium, de magnésium ou de strontium, le borate de calcium ou de magnésium, le chlorure de calcium, de sodium, de magnésium, de strontium, de néodyme ou de manganèse, le sulfate de magnésium ou de calcium, l'acétate de calcium ou de magnésium, et leurs mélanges. De préférence encore, le sel est le chlorure de magnésium.

Les gels de l'invention contiennent en outre un milieu cosmétiquement ou physiologiquement acceptable, c'est-à-dire un milieu compatible avec toutes les matières kératiniques telles que la peau, les ongles, les cheveux, les cils et sourcils, les muqueuses et les semi-muqueuses, et toute autre zone cutanée du corps et du visage.

Les gels selon l'invention peuvent également comprendre une eau florale telle que l'eau de bleuet et/ou une eau minérale telle que l'eau de VITTEL, l'eau de LUCAS ou l'eau de LA ROCHE POSAY et/ou une eau thermale.

Les gels selon l'invention peuvent également comprendre des colorants hydrosolubles choisis parmi les colorants usuels du domaine considéré tels que le sel disodique de ponceau, le sel disodique du vert d'alizarine, le jaune de quinoléine, le sel trisodique d'amarante, le sel disodique de tartrazine, le sel monosodique de rhodamine, le sel disodique de fuchsine, la xanthophylle.

De préférence, les gels selon l'invention comprennent jusqu'à 99,8% en poids, de préférence de 20 à 99% en poids, par rapport au poids total du gel, d'eau.

Les gels selon l'invention peuvent également comprendre des solvants autres que l'eau comme par exemple les alcools primaires tels que l'éthanol et l'isopropanol, les glycols tels que le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, les éthers de glycol tel que les alkyl($\text{C}_1\text{-C}_4$)éther de mono, di- ou tripropylène glycol, mono, di- ou triéthylène glycol, et leurs mélanges.

Les gels de l'invention peuvent comprendre en outre tout composé complémentaire hydrophile usuellement utilisé dans le domaine cosmétique, tel que des antioxydants, des conservateurs, des actifs cosmétiques ou pharmaceutiques hydrophiles, des hydratants, des vitamines, des composés auto-bronzants tels que la DHA, des filtres solaires.

Ces composés complémentaires peuvent être présents dans le gel à raison de 0-10 % en poids.

Bien entendu l'homme du métier veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires, et/ou leur quantité, de manière telle que les propriétés avantageuses du gel selon l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'adjonction envisagée.

De préférence, les gels selon l'invention sont exempts de corps gras liquide tels que les huiles. De préférence encore, ils sont exempts de phase grasse.

Les gels selon l'invention peuvent être préparés selon les méthodes de préparation classiques des sticks, ces méthodes étant bien connues de l'homme du métier.

Les gels selon l'invention peuvent constituer des produits de maquillage ou de soin de la peau, en particulier du corps, du visage et/ou du cuir chevelu, ou des fibres kératiniques, en particulier des cheveux, des ongles, des cils et/ou des sourcils, ou encore des muqueuses, en particulier des lèvres. Ils peuvent ainsi constituer des produits de maquillage du corps, des fonds de teints, des ombres à paupières, des fards à joues, des anti-cernes, des rouges à lèvres, des crayons du contour des lèvres, des mascaras, des crayons du contour des yeux, des sticks pour la teinture ou le maquillage de mèches de cheveux.

L'invention est illustrée plus en détails dans les exemples suivants.

Dans les exemples suivants, les quantités sont données en pourcentage en poids par rapport au poids total de la composition.

EXEMPLE 1 :

La Demanderesse a réalisé le gel aqueux sous forme de fond de teint en stick suivant :

-Gomme de gellane vendue sous la dénomination commerciale « Kelcogel F » de NUTRASWEET-KELCO	0,5%
- chlorure de Mg	0.1%
-carboxymethyl cellulose de sodium vendue sous la dénomination commerciale « Blanose 7 LF » par la société Aqualon	1,2 %

	- conservateur	qs
	- pigments (oxydes de fer et dioxyde de titane)	7. %
5	- propylène glycol	7. %
	- eau	qsp 100 %

10 Ce gel a été préparé de la manière suivante : l'eau et le conservateur ont été chauffés à 90 °C, puis on a incorporé le gellane sous agitation. Après avoir attendu 15 mn, on a incorporé la carboxyméthylcellulose sous agitation, puis la pâte pigmentaire réalisée préalablement en mélangeant les pigments au propylène glycol.

15 Le mélange a ensuite été coulé en coupelle puis refroidi. Le tout est laissé au repos 24 h à température ambiante.

20 On obtient un stick très frais, à l'application, utilisable à l'éponge sèche ou mouillée, de bonne prise et d'application facile et homogène sur la peau.

Le maquillage de la peau avec un tel stick donne un résultat naturel et transparent, totalement dépourvu d'effet gras.

25 La dureté de ce gel, mesurée comme décrit ci-dessus est de : 14 g

EXEMPLE 2 :

30 La Demanderesse a réalisé le gel aqueux sous forme de stick pour tatouer le corps suivant :

35	- Lambda carraghenane vendu sous la dénomination commerciale « Satia gum UTC 10 » par FKW Biosystems	5%
	-Gomme de gellane vendue sous la dénomination commerciale « Kelcogel F » de NUTRASWEET-KELCO	0,5%
40	-carboxymethyl cellulose de sodium vendue sous la dénomination commerciale « Blanose 7 LF » par la société Aqualon	1,2 %
	- conservateur	qsp
45	- eau	qsp 100 %
	- nacres	5%

50

Ce stick a été préparé de la même façon que dans l'exemple 1.

On obtient un stick utilisable directement sur la peau, de bon délitage pour dessiner des motifs ou des traits sur le corps.

5

La dureté de ce stick, mesurée comme décrit ci-dessus est de : 5,6 g.

10

La Demanderesse a également réalisé le gel de l'exemple 2 sans la carboxyméthylcellulose : un tel gel a une dureté de 7,4 g mais il se délite difficilement.

REVENDECATIONS

- 5 1. Gel aqueux solide caractérisé en ce qu'il comprend i) au moins un gélifiant hydrophile, ii) au moins un dérivé de cellulose et iii) une phase pulvérulente comprenant au moins un pigment et/ou une nacre, l'association du gélifiant hydrophile et du dérivé de cellulose étant présente dans le gel à une teneur inférieure ou égale à 20% en poids, par rapport au poids total du gel.
- 10 2. Gel selon la revendication 1, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est choisi parmi les polysaccharides, les dérivés de protéines, les gels de synthèse ou d'hémisynthèse de type polyester, en particulier sulfonique, les polyacrylates ou polyméthacrylates et leurs dérivés.
- 15 3. Gel selon la revendication 2, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est un polysaccharide choisi parmi :
- les extraits d'algue tels que l'agar-agar, les carraghénanes, les alginates, en particulier de Na ou Ca;
 - 20 - les exsudats de micro-organismes tels que la gomme de xanthane et ses dérivés ou encore la gomme de gellane,
 - les extraits de fruits tels que les pectines ;
 - les agents gélifiants d'origine animale comme les dérivés de protéine, en particulier la gélatine, de boeuf ou de poisson, les caséinates ;
 - 25 - les polysaccharides possédant une chaîne latérale et 6 sucres neutres,
 - et leurs mélanges.
4. Gel selon la revendication 3, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est choisi parmi le gellane, les carraghénanes et leurs mélanges.
- 30 5. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le gélifiant hydrophile est présent à une concentration allant de 0,1 à 19,9%, de préférence de 0,2 à 10%, en poids, par rapport au poids total du gel.
- 35 6. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé de cellulose est choisi parmi la cellulose, la carboxyméthylcellulose, l'hydroxypropyl-cellulose, la méthylcellulose, l'hydroxypropylméthylcellulose ou l'hydroxyéthyl-cellulose ainsi que les celluloses modifiées notamment par greffage de groupement alkyle.
- 40 7. Gel selon la revendication 6, caractérisé en ce que le dérivé de cellulose est la carboxyméthylcellulose.
8. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dérivé de cellulose est présent à une concentration allant de 0,1 à 10%,
- 45 par rapport au poids total du gel.
9. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les pigments sont choisis parmi les dioxydes de titane, de zirconium ou de cérium, les oxydes de zinc, de fer ou de chrome, les nanotitanes, le bleu ferrique,
- 50 le noir de carbone, les sels de calcium, de baryum, d'aluminium ou de zirconium,

de colorants acides tels que les colorants halogéno-acides, azoïques ou anthraquinoniques, les pigments enrobés par des composés siliconés tels que des polydiméthylsiloxanes et/ou par des polymères, notamment des polyéthylènes, ou encore par des composés fluorés, et/ou leurs mélanges.

- 5
10. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les pigments sont présents à une teneur allant jusqu'à 40%, en poids, de préférence de 0,1 à 30%, en poids, par rapport au poids total du gel.
- 10
11. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nacres sont choisies parmi la nacre naturelle, le mica recouvert d'oxyde de titane, d'oxyde de fer, de pigment naturel ou d'oxychlorure de bismuth ainsi que le mica titane coloré.
- 15
12. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les nacres sont présentes à une teneur allant jusqu'à 40%, en poids, de préférence de 0,1 à 30%, en poids, par rapport au poids total du gel.
- 20
13. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que les pigments et/ou nacres sont présents à une teneur allant de 0,1 à 40%, de préférence encore de 0,1 à 20% en poids, par rapport au poids total du gel.
- 25
14. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre au moins une charge.
- 30
15. Gel selon la revendication précédente, caractérisé en ce que les charges sont choisies parmi le talc, le mica, la silice, le kaolin, les poudres de Nylon, de poly- β -alanine et de polyéthylène, le Téflon, la lauroyl-lysine, l'amidon, le nitrure de bore, l'oxychlorure de bismuth, les poudres de polymères de tétrafluoroéthylène, les poudres de polyméthylméthacrylate, les poudres de polyuréthane, les poudres de polystyrène, les poudres de polyester, les microsphères creuses synthétiques, les microéponges, les microbilles de résine de silicone, les oxydes de zinc et de titane, les oxydes de zirconium ou de cérium, le carbonate de calcium précipité, le carbonate et l'hydrocarbonate de magnésium, l'hydroxyapatite, les microsphères
- 35
- de silice creuses, les microcapsules de verre ou de céramique, les savons métalliques dérivés d'acides organiques carboxyliques ayant de 8 à 22 atomes de carbone, de préférence de 12 à 18 atomes de carbone, comme le stéarate de zinc, de magnésium ou de lithium, le laurate de zinc, le myristate de magnésium, les composés $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$, SiO_2 , $\text{TiO}_2/\text{CeO}_2/\text{SiO}_2$, ou encore $\text{TiO}_2/\text{ZnO}/\text{Talc}$, les
- 40
- polymères de polyéthylène terephthalate/polyméthacrylate en forme de paillettes.
- 45
16. Gel selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que les charges sont présentes à une teneur allant jusqu'à 60% en poids, de préférence de 0,1 à 40%, en poids, par rapport au poids total du gel.
17. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un sel.
- 50
18. Gel selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le sel est choisi parmi le nitrate de calcium, de magnésium ou de strontium, le borate de calcium

ou de magnésium, le chlorure de calcium, de sodium, de magnésium, de strontium, de néodyme ou de manganèse, le sulfate de magnésium ou de calcium, l'acétate de calcium ou de magnésium, et leurs mélanges.

- 5 19. Gel selon la revendication précédente, caractérisé en ce que le sel est le chlorure de magnésium.
- 10 20. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un milieu cosmétiquement ou physiologiquement acceptable.
21. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un colorant hydrosoluble.
- 15 22. Gel selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend en outre un solvant choisi parmi l'éthanol, l'isopropanol, le propylène glycol, le butylène glycol, le dipropylène glycol, le diéthylène glycol, les éthers de glycol, et leurs mélanges.
- 20 23. Produit de maquillage de la peau ou des fibres kératiniques, caractérisé en ce qu'il comprend un gel tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 22.
- 25 24. Produit selon la revendication 23, caractérisé en ce qu'il constitue un produit de maquillage du corps, un fond de teint, une ombre à paupières, un fards à joues, un anti-cernes, un rouge à lèvres, un crayon du contour des lèvres, un mascara, un crayon du contour des yeux, un stick pour la teinture ou le maquillage de mèches de cheveux.
- 30 25. Procédé de maquillage de la peau et/ou des fibres kératiniques, consistant à appliquer sur la peau et/ou les fibres kératiniques, un gel tel que défini à l'une quelconque des revendications 1 à 22 et/ou un produit tel que défini à l'une quelconque des revendications 23 ou 24.